

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant(s): Masaaki TANI; Yoshiaki FUKUSHIMA; Toshihisa SHIMO; and Hitotoshi MURASE  
Serial No.: TBA Group Art Unit: TBA  
Filed: Herewith Examiner: TBA  
For: PAINT COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING WEAR-RESISTANT COATING  
FILM USING THE SAME, AND WEAR-RESISTANT COATING FILM COMPRISING  
THE SAME

**CLAIM TO CONVENTION PRIORITY**

Mail Stop Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In the matter of the above-identified application and under the provisions of 35 U.S.C. §119 and 37 C.F.R. §1.55, applicant(s) claim(s) the benefit of the following prior application(s):

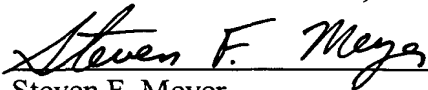
Application(s) filed in: Japan  
In the names of: KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO  
and KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI  
Serial No(s): 2002-227787  
Filing Date(s): August 5, 2002

- ☒ Pursuant to the Claim to Priority, applicant(s) submit a duly certified copy of said foreign application herewith.
- ☐ A duly certified copy of said foreign application is in the file of application Serial No. \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_.

Respectfully submitted,  
MORGAN & FINNEGAN, L.L.P.

Dated: July 29, 2003

By:

  
Steven F. Meyer  
Registration No. 35,613

Correspondence Address:  
MORGAN & FINNEGAN, L.L.P.  
345 Park Avenue  
New York, NY 10154-0053  
(212) 758-4800 Telephone  
(212) 751-6849 Facsimile

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 8月 5日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-227787

[ST.10/C]:

[JP2002-227787]

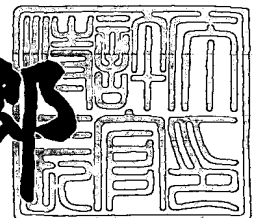
出 願 人  
Applicant(s):

株式会社豊田中央研究所  
株式会社豊田自動織機

2003年 5月16日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3036426

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000013170

【提出日】 平成14年 8月 5日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C09D 3/82  
C08G 77/58

【発明の名称】 塗料組成物、塗料組成物を用いた耐摩耗性被覆膜の製造方法および塗料組成物からなる耐摩耗性被覆膜

【請求項の数】 20

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 谷 昌明

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 福嶋 喜章

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市豊田町2 丁目1番地 株式会社豊田自動織機内

【氏名】 下 俊久

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市豊田町2 丁目1番地 株式会社豊田自動織機内

【氏名】 村瀬 仁俊

【特許出願人】

【識別番号】 000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代表者】 高橋 理一

【特許出願人】

【識別番号】 000003218  
【氏名又は名称】 株式会社豊田自動織機  
【代表者】 石川 忠司

【代理人】

【識別番号】 100081776  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 大川 宏  
【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塗料組成物、塗料組成物を用いた耐摩耗性被覆膜の製造方法および塗料組成物からなる耐摩耗性被覆膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主として珪素またはその一部を金属で置換した原子を中心原子  $M'$  とする 4 面体構造が構成する 4 面体構造層と金属を中心原子  $M$  とする 8 面体構造が構成する 8 面体構造層との積層体からなり、前記中心原子  $M'$  の少なくとも一部の原子と重合可能な官能基を含むまたは含まない有機基  $R$  とが共有結合し、一般式： $\{R_n M' O_{(4-n)/2}\}_x [M O_{z/2}]_y [H_2 O]_w$ 、ここで  $n$  は 1 ～ 3 のいずれかの整数であり、 $x$  は 0.5 以上で 2 以下の整数に限定されない任意の数であり、 $z$  は  $M$  の価数であって 2 ～ 4 のいずれかの整数であり、 $w$  は  $(z/2) - 1 \sim (z+1)/2$  の整数をとる構造水の分子数、で表される層状有機無機複合体と、

該層状有機無機複合体に対して重量比で 1 ～ 50 % のチタンアルコキシドとの混合物からなることを特徴とする塗料組成物。

【請求項 2】 前記中心原子  $M'$  を構成する珪素の一部を置換した前記金属は、 $Al$ 、 $Fe$ 、 $P$ 、 $Ti$  から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 記載の塗料組成物。

【請求項 3】 前記中心原子  $M$  は、 $Mg$ 、 $Al$ 、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Li$ 、 $V$ 、 $Zr$ 、 $Ti$  から選ばれる少なくとも一種の原子である請求項 1 記載の塗料組成物。

【請求項 4】 前記混合物は、有機溶媒および／または硬化触媒を含む請求項 1 記載の塗料組成物。

【請求項 5】 前記混合物は、アルコキシシラン化合物を含む請求項 1 または 4 記載の塗料組成物。

【請求項 6】 前記有機溶媒は、前記層状有機無機複合体の重量の 2 ～ 10 倍である請求項 4 記載の塗料組成物。

【請求項 7】 主として珪素またはその一部を金属で置換した原子を中心原子  $M'$  とする 4 面体構造が構成する 4 面体構造層と金属を中心原子  $M$  とする 8 面体

構造が構成する 8 面体構造層との積層体からなり、前記中心原子 M' の少なくとも一部の原子と重合可能な官能基を含むまたは含まない有機基 R とが共有結合し、一般式： $\{R_n M' O_{(4-n)/2}\}_x [M O_{z/2}] [H_2 O]_w$ 、ここで n は 1 ～ 3 のいずれかの整数であり、x は 0.5 以上で 2 以下の整数に限定されない任意の数であり、z は M の価数であって 2 ～ 4 のいずれかの整数であり、w は  $(z/2) - 1 \sim (z + 1)/2$  の整数をとる構造水の分子数、で表される層状有機無機複合体と、該層状有機無機複合体に対して重量比で 1 ～ 50 % のチタンアルコキシドとの混合物からなる塗料組成物を調製する調製工程と、

前記塗料組成物を樹脂基材の表面に塗布する塗布工程と、

前記塗料組成物に物理的刺激を付与し、反応させることにより前記塗料組成物を硬化させ、耐摩耗性被覆膜とする硬化工程と、  
からなることを特徴とする耐摩耗性被覆膜の製造方法。

【請求項 8】前記中心原子 M' を構成する珪素の一部を置換した前記金属は、Al, Fe, P, Ti から選ばれる少なくとも一種である請求項 7 記載の耐摩耗性被覆膜の製造方法。

【請求項 9】前記中心原子 M は、Mg, Al, Ni, Co, Cu, Mn, Fe, Li, V, Zr, Ti から選ばれる少なくとも一種の原子である請求項 7 記載の耐摩耗性被覆膜の製造方法。

【請求項 10】前記混合物は、有機溶媒および／または硬化触媒を含む請求項 7 記載の耐摩耗性被覆膜の製造方法。

【請求項 11】前記混合物は、アルコキシシラン化合物を含む請求項 7 または 10 記載の耐摩耗性被覆膜の製造方法。

【請求項 12】前記樹脂基材は、ポリカーボネートからなる請求項 7 記載の耐摩耗性被覆膜の製造方法。

【請求項 13】前記物理的刺激は、加熱または紫外線照射である請求項 7 記載の耐摩耗性被覆膜の製造方法。

【請求項 14】樹脂基材の表面に塗布された、主として珪素またはその一部を金属で置換した原子を中心原子 M' とする 4 面体構造が構成する 4 面体構造層と金属を中心原子 M とする 8 面体構造が構成する 8 面体構造層との積層体からな

り、前記中心原子M' の少なくとも一部の原子と重合可能な官能基を含むまたは含まない有機基Rとが共有結合し、一般式： $\{R_nM' O_{(4-n)/2}\}_x [MO_{z/2}] [H_2O]_w$ 、ここでnは1～3のいずれかの整数であり、xは0.5以上で2以下の整数に限定されない任意の数であり、zはMの価数であって2～4のいずれかの整数であり、wは $(z/2) - 1 \sim (z+1)/2$ の整数をとる構造水の分子数、で表される層状有機無機複合体と、該層状有機無機複合体に対して重量比で1～50%のチタンアルコキシドとの混合物よりなる塗料組成物からなり、

該塗料組成物への物理的刺激の付与により、

前記層状有機無機複合体の前記重合可能な官能基と、該層状有機無機複合体と隣接する他の層状有機無機複合体の重合可能な官能基との重合により形成される有機部の架橋と、

前記層状有機無機複合体の4面体構造および／または8面体構造の端部の水酸基と反応し結合した前記チタンアルコキシドと、該層状有機無機複合体と隣接する他の層状有機無機複合体の4面体構造および／または8面体構造の端部の水酸基と反応し結合した他のチタンアルコキシドとの反応により形成される無機部の架橋と、

を有することを特徴とする耐摩耗性被覆膜。

【請求項15】前記中心原子M' を構成する珪素の一部を置換した前記金属は、Al, Fe, P, Tiから選ばれる少なくとも一種である請求項14記載の耐摩耗性被覆膜。

【請求項16】前記中心原子Mは、Mg, Al, Ni, Co, Cu, Mn, Fe, Li, V, Zr, Tiから選ばれる少なくとも一種の原子である請求項14記載の耐摩耗性被覆膜。

【請求項17】前記混合物は、有機溶媒および／または硬化触媒を含む請求項14記載の耐摩耗性被覆膜。

【請求項18】前記混合物は、アルコキシシラン化合物を含む請求項14または17記載の耐摩耗性被覆膜。

【請求項19】前記樹脂基材は、ポリカーボネートからなる請求項14記載の耐摩耗性被覆膜。

【請求項 2 0】前記物理的刺激は、加熱または紫外線照射である請求項 1 4 記載の耐摩耗性被覆膜。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、貯蔵安定性が高い塗料組成物、その塗料組成物を用いた密着性に優れた耐摩耗性被覆膜およびその製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

プラスチック材料は、軽量で成形加工が容易であり、耐衝撃性や透明性に優れているために広範囲の用途がある。しかし、摩擦により傷つきやすいので、使用中に光沢や透明性が失われる。そのため、プラスチック材料の表面改質方法として、その表面にハードコーティング剤を処理して被覆膜を形成することが行われている。中でも、各種シリコン化合物を含むシリコン系ハードコーティング塗料が良く知られているものである。

【0 0 0 3】

これまでに、シリコン系ハードコーティング塗料として、シラン化合物および／またはその加水分解物をバインダーとし、表面被覆処理をした酸化チタン微粒子と過塩素酸アルミニウムを含有するハードコーティング剤（特開平 8 - 2 3 8 6 8 3 号公報）や、チタンアルコキシドとシラン化合物を共重合させて得られるプライマー（特開昭 6 2 - 1 9 5 0 6 1 号公報）などが開示されている。

【0 0 0 4】

ところが、シラン化合物や金属アルコキシドを部分加水分解、脱水縮合して適度な大きさのオリゴマーを合成して得られるシリコン系ハードコーティング塗料は、そのオリゴマーがさらに成長することを防止するのが困難である。そのため、経時変化により塗料として適さないほどに成長するため、一般に貯蔵安定性は低いものである。また、金属アルコキシドが加水分解、脱水縮合する際に脱アルコールをとまなうが、このアルコールの体積が、塗料を成す分子に対して無視できない大きさであるため、硬化後に体積が大きく減少する硬化収縮をおこし、



剥離、ひび割れの原因となる。この硬化収縮は膜厚が厚いと顕著となるが、逆に、膜厚が薄いと被覆膜の強度に問題が生じる。

【 0 0 0 5 】

また、特開平 6 - 2 0 0 0 3 4 号公報、特開平 7 - 1 2 6 3 9 6 号公報、および特開平 9 - 2 4 1 3 8 0 号公報には、コート材として利用できる、無機材料と有機材料との特徴を併せ持つ層状有機無機複合体が開示されている。しかし、層状有機ケイ素系ポリマーの硬化は、有機官能基の反応、結合によるものであるため、そのコート材の硬度には限界がある。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、貯蔵安定性が高い塗料組成物、その塗料組成物を用いた密着性に優れた耐摩耗性被覆膜およびその製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

プラスチック材料の被覆膜としての応用はもちろんであるが、この塗料組成物をエンジニアリングプラスチック等に塗布し、耐摩耗性被覆膜を形成すると、高強度で軽量かつ耐摩耗性に優れるため、無機ガラスの代用品として、例えば自動車のサンルーフ、住宅用材、等に応用が可能である。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本願発明者等は、層状有機無機複合体の有機官能基による有機部の結合に加え、さらに無機部の結合を導入することで層状有機無機複合体の相互の結合を強化することを想到し、本発明に至った。

【 0 0 0 9 】

本発明の第 1 発明である塗料組成物は、主として珪素またはその一部を金属で置換した原子を中心原子  $M'$  とする 4 面体構造が構成する 4 面体構造層と金属を中心原子  $M$  とする 8 面体構造が構成する 8 面体構造層との積層体からなり、前記中心原子  $M'$  の少なくとも一部の原子と重合可能な官能基を含むまたは含まない有機基  $R$  とが共有結合し、一般式： $\{R_n M' O_{(4-n)/2}\}_x [M O_{Z/2}] [H_2 O]_w$ 、ここで  $n$  は 1 ～ 3 のいずれかの整数であり、 $x$  は 0.5 以上で 2 以下の

整数に限定されない任意の数であり、 $z$  は  $M$  の価数であって  $2 \sim 4$  のいずれかの整数であり、 $w$  は  $(z/2) - 1 \sim (z+1)/2$  の整数をとる構造水の分子数、で表される層状有機無機複合体と、該層状有機無機複合体に対して重量比で  $1 \sim 50\%$  のチタンアルコキシドとの混合物からなることを特徴とする。層状有機無機複合体は、反応性の高い金属アルコキシドと共存してもそのままでは反応しないため、本第 1 発明の塗料組成物は、極めて安定で、貯蔵安定性が高いものである。

## 【 0 0 1 0 】

本第 1 発明の塗料組成物において、前記中心原子  $M'$  を構成する珪素の一部を置換した前記金属は、 $Al$ ,  $Fe$ ,  $P$ ,  $Ti$  から選ばれる少なくとも一種であるのが好ましい。また、前記中心原子  $M$  は、 $Mg$ ,  $Al$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cu$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Li$ ,  $V$ ,  $Zr$ ,  $Ti$  から選ばれる少なくとも一種の原子であるのが好ましい。

## 【 0 0 1 1 】

前記混合物は、有機溶媒および／または硬化触媒を含むのが好ましく、さらに、アルコキシシラン化合物を含むのが好ましい。また、前記有機溶媒は、前記層状有機無機複合体の重量の  $2 \sim 10$  倍であるのが好ましい。

## 【 0 0 1 2 】

本発明の第 2 発明である耐摩耗性被覆膜の製造方法は、主として珪素またはその一部を金属で置換した原子を中心原子  $M'$  とする 4 面体構造が構成する 4 面体構造層と金属を中心原子  $M$  とする 8 面体構造が構成する 8 面体構造層との積層体からなり、前記中心原子  $M'$  の少なくとも一部の原子と重合可能な官能基を含むまたは含まない有機基  $R$  とが共有結合し、一般式： $\{R_n M' O_{(4-n)/2}\}_x [M O_{z/2}] [H_2 O]_w$ 、ここで  $n$  は  $1 \sim 3$  のいずれかの整数であり、 $x$  は  $0.5$  以上で  $2$  以下の整数に限定されない任意の数であり、 $z$  は  $M$  の価数であって  $2 \sim 4$  のいずれかの整数であり、 $w$  は  $(z/2) - 1 \sim (z+1)/2$  の整数をとる構造水の分子数、で表される層状有機無機複合体と、該層状有機無機複合体に対して重量比で  $1 \sim 50\%$  のチタンアルコキシドとの混合物からなる塗料組成物を調製する調製工程と、前記塗料組成物を樹脂基材の表面に塗布する塗布工程と、

前記塗料組成物に物理的刺激を付与し、反応させることにより前記塗料組成物を硬化させ、耐摩耗性被覆膜とする硬化工程と、からなることを特徴とする。

## 【 0 0 1 3 】

本第 2 発明の耐摩耗性被覆膜の製造方法において、前記中心原子 M' を構成する珪素の一部を置換した前記金属は、Al, Fe, P, Ti から選ばれる少なくとも一種であるのが望ましい。また、前記中心原子 M は、Mg, Al, Ni, Co, Cu, Mn, Fe, Li, V, Zr, Ti から選ばれる少なくとも一種の原子であるのが望ましい。

## 【 0 0 1 4 】

前記混合物は、有機溶媒および／または硬化触媒を含むのが望ましく、さらに、前記混合物は、アルコキシシラン化合物を含むのが望ましい。

## 【 0 0 1 5 】

また、前記樹脂基材は、ポリカーボネートからなるのが望ましい。

## 【 0 0 1 6 】

塗料組成物を反応させ、硬化するための前記物理的刺激は、加熱または紫外線照射であるのが望ましい。

## 【 0 0 1 7 】

本発明の第 3 発明である耐摩耗性被覆膜は、樹脂基材の表面に塗布された、主として珪素またはその一部を金属で置換した原子を中心原子 M' とする 4 面体構造が構成する 4 面体構造層と金属を中心原子 M とする 8 面体構造が構成する 8 面体構造層との積層体からなり、前記中心原子 M' の少なくとも一部の原子と重合可能な官能基を含むまたは含まない有機基 R とが共有結合し、一般式： $\{R_n M' O_{(4-n)/2}\}_x [M O_{z/2}] [H_2 O]_w$ 、ここで n は 1 ～ 3 のいずれかの整数であり、x は 0.5 以上で 2 以下の整数に限定されない任意の数であり、z は M の価数であって 2 ～ 4 のいずれかの整数であり、w は  $(z / 2) - 1 \sim (z + 1) / 2$  の整数をとる構造水の分子数、で表される層状有機無機複合体と、該層状有機無機複合体に対して重量比で 1 ～ 50 % のチタンアルコキシドとの混合物よりなる塗料組成物からなり、該塗料組成物への物理的刺激の付与により、前記層状有機無機複合体の前記重合可能な官能基と、該層状有機無機複合体と隣接する

他の層状有機無機複合体の重合可能な官能基との重合により形成される有機部の架橋と、前記層状有機無機複合体の4面体構造および／または8面体構造の端部の水酸基と反応し結合した前記チタンアルコキシドと、該層状有機無機複合体と隣接する他の層状有機無機複合体の4面体構造および／または8面体構造の端部の水酸基と反応し結合した他のチタンアルコキシドとの反応により形成される無機部の架橋と、を有することを特徴とする。層状有機無機複合体は形状異方性をもつので、基板に平行に積み重なる傾向がある。そのため、硬化収縮は主に基板に垂直方向に起こり、被覆膜の剥離、ひび割れに強いので、密着性が高い。また、重合可能な官能基による有機部の架橋と、チタンアルコキシドによる無機部の架橋とが、物理的刺激の付与により同時に起こり、層状有機無機複合体が強固に結合されるため、耐摩耗性に優れた被覆膜となる。

## 【0018】

本第3発明の耐摩耗性被覆膜では、前記中心原子M'を構成する珪素の一部を置換した前記金属は、Al, Fe, P, Tiから選ばれる少なくとも一種であるのが好ましい。また、前記中心原子Mは、Mg, Al, Ni, Co, Cu, Mn, Fe, Li, V, Zr, Tiから選ばれる少なくとも一種の原子であるのが好ましい。

## 【0019】

前記混合物は、有機溶媒および／または硬化触媒を含むのが好ましく、さらに、前記混合物は、アルコキシシラン化合物を含むのが好ましい。

## 【0020】

また、前記樹脂基材は、ポリカーボネートからなるのが好ましい。

## 【0021】

塗料組成物を反応させ、硬化するための前記物理的刺激は、加熱または紫外線照射であるのが好ましい。

## 【0022】

## 【発明の実施の形態】

本発明の塗料組成物、塗料組成物を用いた耐摩耗性被覆膜の製造方法および塗料組成物からなる耐摩耗性被覆膜の実施の形態を、図を用いて説明する。

## 【 0 0 2 3 】

本第 1 発明の塗料組成物は、主として、一般式： $\{R_nM' O_{(4-n)/2}\}_x [MO_{z/2}] [H_2O]_w$ （ $n$ は 1～3 のいずれかの整数であり、 $x$ は 0.5 以上で 2 以下の整数に限定されない任意の数であり、 $z$ は  $M$  の価数であって 2～4 のいずれかの整数であり、 $w$ は  $(z/2) - 1 \sim (z+1)/2$  の整数をとる構造水の分子数）で表される層状有機無機複合体とチタンアルコキシドとの混合物からなる。

## 【 0 0 2 4 】

層状有機無機複合体は、4 面体構造が構成する 4 面体構造層と 8 面体構造が構成する 8 面体構造層との積層体と、有機基  $R$  からなる。

## 【 0 0 2 5 】

4 面体構造層は、珪素またはその一部を金属で置換した原子を中心原子  $M'$  とする 4 面体構造から構成され、珪素の一部を置換した金属は、 $Al$ 、 $Fe$ 、 $P$ 、 $Ti$  から選ばれる少なくとも一種であるのが好ましい。なお、珪素と  $Al$ 、 $Fe$ 、 $P$ 、 $Ti$  との中心原子置換は容易に起こるものであることは、常識として良く知られている。

## 【 0 0 2 6 】

8 面体構造層は、金属を中心原子  $M$  とする 8 面体構造から構成され、中心原子  $M$  は、 $Mg$ 、 $Al$ 、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Li$ 、 $V$ 、 $Zr$ 、 $Ti$  から選ばれる少なくとも一種の原子であるのが好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

層状有機無機複合体は、4 面体構造層と 8 面体構造層との積層体からなる結晶性層状ポリマーとして高度に発達した構造を有するため、高硬度、高耐熱性等の無機材料の特徴を良好に発揮できるものである。また、中心原子  $M'$  の少なくとも一部の原子と重合可能な官能基を含むまたは含まない有機基  $R$  とが結合しているため、有機基  $R$  の導入可能量は中心原子  $M'$  1 個当たり 1～3 個という十分すぎる程の有機基を導入できる。したがって、例えば塗料として使用する際の可撓性や常温での迅速な成膜性等の有機材料の特徴を確保できる。さらに、有機基  $R$  は中心原子  $M'$  と共有結合によって結合しているので、両者の結合は堅牢であり

、他の成分との混合、物理的刺激の付与など、実用にあたり各種の操作を行っても両者の結合が損なわれることはない。

#### 【 0 0 2 8 】

層状有機無機複合体には、8面体構造層の両側に4面体構造層が形成されたいわゆる2：1型構造のものと、8面体構造層の片側に4面体構造層が形成されたいわゆる1：1型構造のものとがある。有機材料的な特徴を発現させるために有機基を多く含ませたい場合や、隣接する層状有機無機複合材料の有機基を反応結合し架橋することにより強度を向上させたい場合には、2：1型構造のものが、より好ましい。

#### 【 0 0 2 9 】

有機基Rは、層状有機無機複合体に導入可能で、かつ、この層状有機無機複合体に有機材料の特徴を付与し得るものは、いずれも用いることができる。その代表的なものの一例は、アルキル基であるが、さらに有機基の末端にアクリル、メタクリル、エポキシ、アミノ、メルカプト等の重合可能な官能基を含むものでも良い。重合可能な官能基を多く含むほど、隣接する層状有機無機複合材料の有機基を反応結合し架橋する場合に強固に連結することが可能となる。ただし、この明細書において、有機基とは、アルコキシ基を含まない。

#### 【 0 0 3 0 】

図1は、層状有機無機複合体10の部分構造の一例を示す。図1は、2：1型構造の層状有機無機複合体であって、中心原子Mを中心とする8面体構造が構成する8面体構造層1の両側に、中心原子M'を中心とする4面体構造が構成する4面体構造層2が形成されている。そして、各中心原子M'には、官能基R'を有する有機基Rが共有結合により結合している。

#### 【 0 0 3 1 】

層状有機無機複合体が形成されるメカニズムは明確ではないが、少なくとも1のアルコキシ基と少なくとも1の有機基とを有するオルガノアルコキシシランと、金属（中心原子M）の無機塩、有機塩、あるいはアルコキシドを極性溶媒中に溶解または分散させた液を弱アルカリ性に調整すると、金属を中心原子Mとする8面体構造層の結晶構造が先行して成長しつつ、これに追従してオルガノアルコ

キシシランの珪素がアルコキシ基の加水分解の後の脱水縮合により 8 面体構造層に結合し、この珪素を中心に 4 面体構造層の結晶構造も成長して行くものと推定している。従って 4 面体構造の一部に有機基が直接に結合した状態でも、4 面体構造層は 8 面体構造層に追従して形成され、結局、層状有機無機複合体が形成される、と考えている。

## 【 0 0 3 2 】

オルガノアルコキシシランは、層状有機無機複合体における 4 面体構造層の中心原子 M' と有機基 R とを供給するものであり、少なくとも一のアルコキシ基（4 面体構造層の中心原子である珪素が 8 面体構造層と結合するために必要である。）と、少なくとも一の有機基とを有するものをいう。従って、アルコキシ基：有機基が 3 : 1 のものから、1 : 3 の比率のものまで使用できる。

## 【 0 0 3 3 】

なお、必要に応じて、シリコンアルコキシドもオルガノアルコキシシランと同様にして層状有機無機複合体に組み込まれるが、これは有機基を有しないので、シリコンアルコキシドをオルガノアルコキシシランに対して所定の比率で併用することにより、層状有機無機複合体における有機基 R の割合を調整できる。シリコンアルコキシドは、少なくとも一のアルコキシ基を有し、かつ有機基を有しないものをいう。従って、アルコキシ基を 1 個有するものから、4 個有するものまで使用できる。

## 【 0 0 3 4 】

そして、有機基の導入のためにイオン交換反応を利用しないため、イオン化の困難な有機物、例えばエポキシ部分を含むものや、末端にアミノ基を有するものも有機基として導入することができる。また、容易かつ温和な条件下での層状粘土鉱物の合成を特徴とする特開平 3 - 1 9 9 1 1 8 号公報記載のフィロ珪酸塩の製造方法に準じたプロセスを採用することにより、有機基が高温あるいは極端な pH により損なわれることがない。

## 【 0 0 3 5 】

金属の無機塩、有機塩あるいはアルコキシドは、層状有機無機複合体における 8 面体構造層の中心原子 M を供給するものである。そして中心原子 M となる金属

と塩を形成すべき無機酸、有機酸の種類は限定されない。金属アルコキシドについても、アルコキシ基の種類は限定されない。中心原子Mの一部は、4面体構造層の中心原子である珪素と置換することがある。また、Pの無機塩、有機塩あるいはアルコキシドを用いた場合、珪素とPが置換する。これらの置換は、天然の粘土鉱物でも見られるものである。

## 【 0 0 3 6 】

オルガノアルコキシシランと、金属（中心原子M）の無機塩、有機塩、あるいはアルコキシドを溶解または分散させる極性溶媒としては、無機極性溶媒としての水、あるいは有機極性溶媒としてのアルコール、アセトン、有機酸、無機酸等のうち1種または2種の混合溶媒が好ましく、より好ましくは、低級アルコールやアセトンのような水に可溶の有機溶媒である。

## 【 0 0 3 7 】

オルガノアルコキシシランと、金属（中心原子M）の無機塩、有機塩あるいはアルコキシドとの使用量の比率を選択することにより、2 : 1型あるいは1 : 1型の層状有機無機複合体を選択的に製造することができる。要するに、8面体構造層の中心原子Mとなる金属原子と、4面体構造層の中心原子M'となる珪素原子との当量比の問題である。例えば、中心原子M : 中心原子M' が1 : 0.5 ~ 1 : 1ぐらいの比率では1 : 1型の層状有機無機複合体が、また、中心原子M : 中心原子M' が1 : 2 ~ 3 : 4ぐらいの比率では2 : 1型の層状有機無機複合体が生成する。

## 【 0 0 3 8 】

なお、4面体構造においては、オルガノアルコキシシランのアルコキシ基が完全に加水分解、脱水縮合した場合、必ず一部未縮合のSi-OHが残存することが知られている。一方、8面体構造においては、Siと8面体構造の中心原子Mとの比によって、全酸素が珪素原子と結合するわけではなく、一部余剰が生じ、これが水酸基としてM-OHの形で存在する。このような水酸基の存在は、物質構造が安定に存在するための必然性によるものである。また、水酸基の存在は、天然のフィロ珪酸塩鉱物においても確認されている。

## 【 0 0 3 9 】



層状有機無機複合体は、上記のように、完全に原料を加水分解、脱水縮合を完了することによって得られ、構造中に遊離する可能性のある水分子をほとんど持たないため、塗料組成物中で反応性の高い金属アルコキシドと共存しても、そのままでは反応せず、極めて安定な結果、貯蔵安定性が高い。

## 【 0 0 4 0 】

層状無機複合体としてはオルガノアルコキシシランとして例えば、 $\beta$ -アクリロキシエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -アクリロキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランを使用し、また金属塩もしくはアルコキシドとして例えば、塩化マグネシウム、塩化マグネシウム 6 水和物、酢酸マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化アルミニウム 6 水和物、硝酸アルミニウム、硝酸アルミニウム 9 水和物、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ*n*-プロポキシド、チタンテトラブトキシドを使用して合成したアクリル M 層状高分子、メタクリル Mg 層状高分子、ビニル M g 層状高分子、アクリル A 1 層状高分子、メタクリル A 1 層状高分子、ビニル A 1 層状高分子、アクリルチタノシリケート、メタクリルチタノシリケート、ビニルチタノシリケートなど、が好ましい。特に、中心原子 M が T i である層状有機チタノシリケートを採用した場合、その塗料組成物により得られる被覆膜は、耐摩耗性に加え紫外線遮断性をもつ。

## 【 0 0 4 1 】

塗料組成物を構成するチタンアルコキシドは、チタンアルコキシドのもつアル

コキシ基の大きさにもよるが、層状有機無機複合体に対して重量比で1～50%の割合で層状有機無機複合体と混合され塗料組成物を構成する。チタンアルコキシドの割合は、より好ましくは5～25%である。チタンアルコキシドが5%以下では、チタンアルコキシドによる無機部の架橋が少なくなるため、層状有機無機複合体を強固に連結することができない不具合を生じる。また、1%以下では、その不具合がより顕著となる。逆に、チタンアルコキシドが25%以上では、チタンアルコキシドの反応、結合には脱アルコールが伴うため、チタンアルコキシドが多すぎる場合、脱アルコールによる体積減少が無視できなくなる。結果として塗膜の収縮量が大きくなり製品の反り、塗膜のひび割れ、剥離を生じる場合がある。また、50%以上では、その不具合がより顕著となる。チタンアルコキシドとしては層状無機複合体のもつ水酸基と縮合して結合、架橋することのできるアルコキシ基を持つものであれば限定はなく例えばチタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラn-プロポキシド、チタンテトラn-ブトキシド、チタンテトライソブトキシド、チタンテトラt-ブトキシドなどである。好ましくはチタンテトライソプロポキシド、チタンテトラn-ブトキシドである。

## 【0042】

また、塗料組成物は、有機溶媒および／または硬化触媒を含むものでも良い。

## 【0043】

塗料組成物を構成するチタンアルコキシドは液体であるため、層状有機無機複合体と混合した際、ペースト状にすることは可能であるが、より平滑な被覆膜を得るために有機溶媒の添加を行う。有機溶媒は、層状有機無機複合体の重量の2～10倍程度が好ましく、より好ましくは、3～8倍である。有機溶媒がこの範囲にないと、層状有機無機複合体の分散が困難であったり、また、塗布後の平滑な成膜が困難となる。有機溶媒としては、含水率が重量比で0.5%以下、より好ましくは水を含まず、層状有機無機複合体を良好に分散することができるものであれば特に限りはないが、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノールなどのアルコール類、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノールなどのアルコ

ール誘導体、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類、スチレン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなどの単量体類、トルエン、キシレンなど一般有機溶剤類があるが、本発明においては特に1-メトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノールなどのアルコール誘導体を用いるのが好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

硬化触媒は、必要に応じて、硬化条件に対して適当なものを選定する。硬化触媒としては、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン 2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-クロロチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-フェニル-2-プロパノール ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\beta$ -フェニルエチルアルコール)、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレートなどのラジカル型開始剤が好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

また、塗料組成物は、アルコキシシラン化合物を含むものでも良い。アルコキシシラン化合物の添加は、チタンアルコキシドによる無機部の架橋の反応を制御すること、また、被覆膜の可撓性の調整を目的とする。添加するアルコキシシラン化合物は、チタンアルコキシドと同量以下が好ましい。塗膜の硬化は紫外線照射により完結するが、チタンアルコキシドの反応、結合形成については紫外線の照射自体は必須でない。紫外線照射時工程では副次的に製品が加熱状態になるがこの加熱が主に反応、結合形成を促進させるものと考えられる。理想的には紫外線照射により層状有機無機複合体のもつ有機官能基が反応、結合すると同時にチタンアルコキシドによる架橋が進むのが最も好ましいと考えられる。しかしチタンアルコキシドは比較的反応性が高く、空気中の水分により室温で容易に加水

分解、脱水縮合することから実際の工程上での室温、湿度で必ずしも層状有機無機複合体とチタンアルコキシドのみから構成される塗料組成物では上記のように理想的に架橋反応させられない恐れがある。このような場合チタンアルコキシドに比べて加水分解速度の遅い4官能、もしくは3官能のアルコキシシランを遅延剤として添加することにより反応を制御する事ができる。

## 【 0 0 4 6 】

アルコキシシラン化合物としては、3官能、もしくは4官能のアルコキシシラン化合物が好ましく、より好ましくは、より好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランのような4官能シラン、または $\beta$ -アクリロキシエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -アクリロキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランのようなビニル、アクリル、メタクリル基をもつ3官能シランである。可撓性付与のためにはアルキルトリアルコキシシラン $C_nH_{2n+1}Si(OC_mH_{2m+1})_3$ の添加が効果的であるが、全アルコキシドの20%以下とすることが好ましい。

## 【 0 0 4 7 】

本第2発明の耐摩耗性被覆膜の製造方法は、主として層状有機無機複合体と、層状有機無機複合体に対して重量比で1～50%のチタンアルコキシドとの混合物からなる塗料組成物を調製する調製工程と、塗料組成物を樹脂基材の表面に塗布する塗布工程と、塗料組成物に物理的刺激を付与し、反応させることにより塗料組成物を硬化させ、耐摩耗性被覆膜とする硬化工程と、からなる。

## 【 0 0 4 8 】

調製工程で調製する塗料組成物は、本第 1 発明の塗料組成物と同一である。

## 【 0 0 4 9 】

塗布工程では、調製工程で得られた塗料組成物を樹脂基材の表面に塗布する。樹脂基材は、優れた力学的性質と耐熱、耐久性をもつエンジニアリングプラスチックが望ましく、具体的には、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレートなどである。塗料組成物を樹脂基材の表面に塗布する塗工法は幾つかあるが、フローコート法が望ましく、塗布法、スピコート法、スプレー法、ディップコート法なども可能である。

## 【 0 0 5 0 】

硬化工程では、塗料組成物に物理的刺激を付与し、反応させることにより塗料組成物を硬化させ、耐摩耗性被覆膜とする。塗料組成物に有機溶媒を使用した場合は、室温または加熱して有機溶媒の除去を行う。その後、物理的刺激を付与し、塗料組成物を反応により硬化させる。物理的刺激は、加熱または、紫外線照射が望ましい。

## 【 0 0 5 1 】

本第 3 発明の耐摩耗性被覆膜は、樹脂基材の表面に塗布された、主として層状有機無機複合体とチタンアルコキシドとの混合物よりなる塗料組成物からなり、塗料組成物への物理的刺激の付与により、層状有機無機複合体の重合可能な官能基と、その層状有機無機複合体と隣接する他の層状有機無機複合体の重合可能な官能基との重合により形成される有機部の架橋と、層状有機無機複合体の 4 面体構造および／または 8 面体構造の端部の水酸基と反応し結合したチタンアルコキシドと、その層状有機無機複合体と隣接する他の層状有機無機複合体の 4 面体構造および／または 8 面体構造の端部の水酸基と反応し結合した他のチタンアルコキシドとの反応により形成される無機部の架橋と、を有する。

## 【 0 0 5 2 】

耐摩耗性被覆膜は、本第 2 発明の耐摩耗性被覆膜の製造方法によって得られるものである。物理的刺激を付加された塗料組成物は、層状有機無機複合体がもつ重合可能な官能基が反応し、隣接する層状有機無機複合体と架橋する。同時に、

物理的刺激に付随する熱により、チタンアルコキシドが層状有機無機複合体の4面体構造および／または8面体構造の端部に存在する $M' - OH$ もしくは $M - OH$ のような水酸基と結合し、また、層状有機無機複合体と結合した状態で隣接するチタンアルコキシド同士が反応、結合することにより、架橋する。このように、重合可能な官能基による有機部の架橋と、チタンアルコキシドによる無機部の架橋とが、物理的刺激の付与により同時に起こり、層状有機無機複合体が強固に結合されるため、耐摩耗性に優れた被覆膜となる。

## 【 0 0 5 3 】

図2は、耐摩耗性被覆膜の部分構造の概略図である。物理的刺激の付与により、重合可能な官能基 $R'$ による有機部の架橋6と、チタンアルコキシドによる無機部の架橋7とが同時に形成され、層状有機無機複合体10は互いに強固に連結されている。ここで、 $R''$ は、官能基 $R'$ の反応後を示す。

## 【 0 0 5 4 】

層状有機無機複合材料において有機部および無機部の架橋が起こる際、原子団を分離して結合する。そのため、硬化後に大きく体積が減少し硬化収縮を起こす。この際、塗料組成物に含まれる層状有機無機複合体は形状異方性をもち、塗料組成物に有機溶媒を使用し、脱溶媒を伴ってシート状に成型される場合、層状有機無機複合体は基材に平行に積み重なる傾向がある。その結果、硬化収縮は主に基材に垂直方向に起こり、硬化収縮による被覆膜のひび割れや剥離に強い。したがって、密着性の高い被覆膜となる。

## 【 0 0 5 5 】

耐摩耗性被覆膜の膜厚は、樹脂基材の種類にもよるが、 $1 \sim 20 \mu m$ が好ましい。被覆膜が厚すぎると、硬化収縮が顕著に表れるため、ひび割れや剥離を生じる可能性がある。また、被覆膜が薄すぎると、樹脂基材の種類によっては、十分な硬度が得られない。

## 【 0 0 5 6 】

## 【実施例】

本願発明の実施例を比較例と共に、表を用いて説明する。

## 【 0 0 5 7 】

実施例および比較例に用いる層状有機無機複合体は、以下の方法で合成した。

[メタクリルチタノシリケートの合成]

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 49.6 g (0.2 mol) をテトラヒドロフラン 500 ml に加えて、攪拌した。ここに、チタンイソプロポキシド 28.4 ml を加えて、さらに攪拌した。ここに、メタノール 500 ml で希釈したイオン交換水 18 g を加えた。さらに、この溶液を 4000 ml のイオン交換水中に滴下し、懸濁液を調製した。ロータリーエバポレーターにより、この懸濁液から有機溶媒を除去して、全体が 2000 ml になるまで濃縮した後、凍結真空乾燥を行い、2:1 型構造のメタクリルチタノシリケートを回収した。

【0058】

なお、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランは東レシリコン製、チタンイソプロポキシドは和光純薬製を使用した。また、メタノールは和光純薬特級を、テトラヒドロフランは有機合成用脱水品を使用した。各試薬は、特に精製せずに使用した。

[メタクリルMg層状高分子の合成]

塩化マグネシウム6水和物 20.4 g (0.1 mol) をメタノール 1000 ml に溶解後、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 49.6 g (0.2 mol) を添加した。1 mol / l の水酸化ナトリウム溶液 200 ml にイオン交換水 4000 ml を混合した水溶液を瞬時に添加し、30分攪拌した。1日放置後、吸引濾過を行い、2000 ml の水で洗浄、吸引濾過し、室温で4日間真空乾燥して、2:1 型構造のメタクリルMg層状高分子 42.8 g を合成した。

【0059】

なお、塩化マグネシウム6水和物、メタノールは和光純薬特級、1 mol / l の水酸化ナトリウム溶液は和光純薬精密分析用、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランは東レシリコン製を使用した。各試薬は、特に精製せずに使用した。

[アクリルA1層状高分子の合成]

塩化アルミニウム 6 水和物 12.1 g (0.05 mol) をメタノール 100 ml に溶解後、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン 23.4 g (0.01 mol) を添加した。25 wt % アンモニア水溶液 13.6 g にイオン交換水 1000 ml を混合した水溶液を瞬時に添加し、3 時間攪拌した。吸引濾過後、2000 ml の水で洗浄、吸引濾過し、室温で 4 日間真空乾燥して、2:1 型構造のアクリル A1 層状高分子 17.8 g を合成した。

#### 【0060】

なお、塩化アルミニウム 6 水和物、メタノールは和光純薬特級、25 wt % アンモニア水溶液は和光純薬精密分析用、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランはチッソ製を使用した。各試薬は、特に精製せずに使用した。

#### (比較例 1)

メタクリルチタノシリケート、1-メトキシ-2-プロパノール、および  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\beta$ -フェニルエチルアルコールを表 1 の比率で調製し、塗料 1 とした。この塗料 1 をフローコート法により、100 mm  $\times$  100 mm  $\times$  5 mm の透明ポリカーボネート板上に塗布し、室温で 30 分乾燥後、高圧紫外線ランプで 1635 mJ/m<sup>2</sup> の紫外線照射を 2 回行い、塗料を硬化させた。これを被覆膜 1 とする。膜厚は 10  $\mu$ m であった。

#### (比較例 2)

メタクリルチタノシリケート、1-メトキシ-2-プロパノール、テトラメトキシシランおよび  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\beta$ -フェニルエチルアルコールを表 1 の比率で調製し、塗料 2 とした。比較例 1 と同様な方法で塗布後、硬化させ、被覆膜 2 を得た。膜厚は 10  $\mu$ m であった。

#### (実施例 1)

メタクリルチタノシリケート、1-メトキシ-2-プロパノール、チタンテトライソプロポキシドおよび  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\beta$ -フェニルエチルアルコールを表 1 の比率で調製し、塗料 3 とした。比較例 1 と同様な方法で塗布後、硬化させ、被覆膜 3 を得た。膜厚は 10  $\mu$ m であった。

#### (比較例 3)

メタクリルチタノシリケート、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メタク



リロキシプロピルトリメトキシシランおよび $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\beta$ -フェニルエチルアルコールを表1の比率で調製し、塗料4とした。比較例1と同様な方法で塗布後、硬化させ、被覆膜4を得た。膜厚は10  $\mu$ mであった。

(実施例2)

メタクリルチタノシリケート、1-メトキシ-2-プロパノール、テトラメトキシシラン、チタンテトライソプロポキシドおよび $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\beta$ -フェニルエチルアルコールを表1の比率で調製し、塗料5とした。比較例1と同様な方法で塗布後、硬化させ、被覆膜5を得た。膜厚は10  $\mu$ mであった。

(実施例3)

メタクリルチタノシリケート、1-メトキシ-2-プロパノール、チタンテトライソプロポキシド、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよび $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\beta$ -フェニルエチルアルコールを表1の比率で調製し、塗料6とした。比較例1と同様な方法で塗布後、硬化させ、被覆膜6を得た。膜厚は10  $\mu$ mであった。

(比較例4)

アクリルA1層状高分子、1-メトキシ-2-プロパノール、および $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\beta$ -フェニルエチルアルコールを表1の比率で調製し、塗料7とした。比較例1と同様な方法で塗布後、硬化させ、被覆膜7を得た。膜厚は10  $\mu$ mであった。

(実施例4)

アクリルA1層状高分子、1-メトキシ-2-プロパノール、テトラメトキシシラン、チタンテトライソプロポキシドおよび $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\beta$ -フェニルエチルアルコールを表1の比率で調製し、塗料8とした。比較例1と同様な方法で塗布後、硬化させ、被覆膜8を得た。膜厚は10  $\mu$ mであった。

(比較例5)

メタクリルMg層状高分子、1-メトキシ-2-プロパノール、および $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\beta$ -フェニルエチルアルコールを表1の比率で調製し、塗料9とした。比較例1と同様な方法で塗布後、硬化させ、被覆膜9を得た。膜厚は10  $\mu$ mであった。

## (実施例 5)

メタクリルMg層状高分子、1-メトキシ-2-プロパノール、テトラメトキシシラン、チタンテトライソプロポキシドおよび $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチル- $\beta$ -フェニルエチルアルコールを表1の比率で調製し、塗料10とした。比較例1と同様な方法で塗布後、硬化させ、被覆膜10を得た。膜厚は10 $\mu$ mであった。

【0061】

【表1】

	塗料1	塗料2	塗料3	塗料4	塗料5	塗料6	塗料7	塗料8	塗料9	塗料10
メタクリルチタノシリケート	20	20	20	20	20	20				
アクリルAl層状高分子							20	20		
メタクリルMg層状高分子									20	20
1-メトキシ-2-プロパノール	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
テトラメトキシシラン		2			1			1		1
チタンテトライソプロポキシド			2		1	1		1		1
3-メタクリロキシプロピルトリ メトキシシラン				2		1				
$\alpha, \alpha'$ -ジメチル- $\beta$ -フェニル エチルアルコール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

【 0 0 6 2 】

〔評価〕

自動車規格 J A S O M 3 3 0 「自動車用硬質プラスチックグレージング材」中の 7. 7 耐摩耗性試験に基づき、被覆膜 1 ～ 1 0 の表面硬度を測定した。ただし、( 4 ) 手順の ( 4. 6 ) において、「供試体を摩耗試験機の回転テーブル上に車外側が摩耗面となるように設置し、各摩耗ホイールに 4. 9 0 N { 5 0 0 g f } の荷重をかけて、供試体を 1 0 0 回転させ摩耗させる。」とあるが、供試体回転数は 2 0 0 回転とした。なお、テーバ摩耗試験機、ヘイズメータは、スガ試験機製を使用した。耐摩耗試験結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 3 】

【表 2】

	被覆膜1	被覆膜2	被覆膜3	被覆膜4	被覆膜5	被覆膜6	被覆膜7	被覆膜8	被覆膜9	被覆膜10
初期ヘーズH	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1	0.3	0.3	0.5	0.4
テーパー摩耗200回後	20.2	10.6	5.0	17.0	4.1	5.2	22.3	5.2	26.6	9.6
ΔH	19.9	10.4	4.8	16.7	3.9	5.1	22.0	4.9	26.1	9.2

## 【 0 0 6 4 】

メタクリルチタノシリケートにチタンアルコキシドを添加した塗料 3, 5, 6 を硬化した被覆膜 3, 5, 6 (実施例 1 ~ 3) は、チタンアルコキシドが添加されていない塗料 1 を硬化した被覆膜 1 (比較例 1)、チタンアルコキシドではなくアルコキシシラン化合物が添加されている塗料 2, 4 を硬化した被覆膜 2, 4 (比較例 2, 3) にくらべて、摩耗による曇価増加分  $\Delta H$  は小さく、被覆膜 3, 5, 6 は高い硬度を示すことが確認できた。また、被覆膜 1 ~ 6 の中で、最も小さい値の曇価増加分  $\Delta H$  を示したのは、メタクリルチタノシリケートにテトラメトキシシランとチタンテトライソプロポキシドを添加した塗料 5 を硬化した被覆膜 5 (実施例 2) であった。

## 【 0 0 6 5 】

さらに、層状有機無機複合体として、メタクリルチタノシリケートではなくアクリル A 1 層状高分子、メタクリル M g 層状高分子を用い、テトラメトキシシランとチタンテトライソプロポキシド添加した場合と添加しなかった場合について表面硬度を測定した。テトラメトキシシランとチタンテトライソプロポキシド添加した塗料 8, 10 を硬化した被覆膜 8, 10 (実施例 4, 5) は、層状有機無機複合体のみである塗料 7, 9 を硬化した被覆膜 7, 9 (比較例 4, 5) にくらべて、摩耗による曇価増加分  $\Delta H$  は小さく、被覆膜 8, 10 は高い硬度を示すことが確認できた。

## 【 0 0 6 6 】

また、メタクリルチタノシリケートおよびメタクリル M g 層状高分子は、塗料組成物の調製から 3 ヶ月後、6 ヶ月後に、溶媒からの粒子分沈降は見られなかった。そして、調製から 3 ヶ月、6 ヶ月経過した塗料組成物を用いて平滑膜が作成できることも確認できた。

## 【 0 0 6 7 】

## 【発明の効果】

本第 1 発明の塗料組成物は、主として、層状有機無機複合体とチタンアルコキシドとの混合物からなり、両者は共存していてもそのままでは反応しないため、極めて安定で、貯蔵安定性が高い。

【 0 0 6 8 】

本第 2 発明の耐摩耗性被覆膜の製造方法によって得られる、本第 3 発明の耐摩耗性被覆膜は、被覆膜の剥離、ひび割れに強く、密着性が高い。また、重合可能な官能基による有機部の架橋と、チタンアルコキシドによる無機部の架橋とが、物理的刺激の付与により同時に起こり、層状有機無機複合体が強固に結合されるため、耐摩耗性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 層状有機無機複合体の部分構造の一例を示す。

【図 2】 耐摩耗性被覆膜の部分構造の概略図である。

【符号の説明】

M' …中心原子M'

M…中心原子M

O…酸素原子

R' …官能基

R" …反応後の官能基 R'

1 … 8 面体構造層

2 … 4 面体構造層

3 …有機基 R

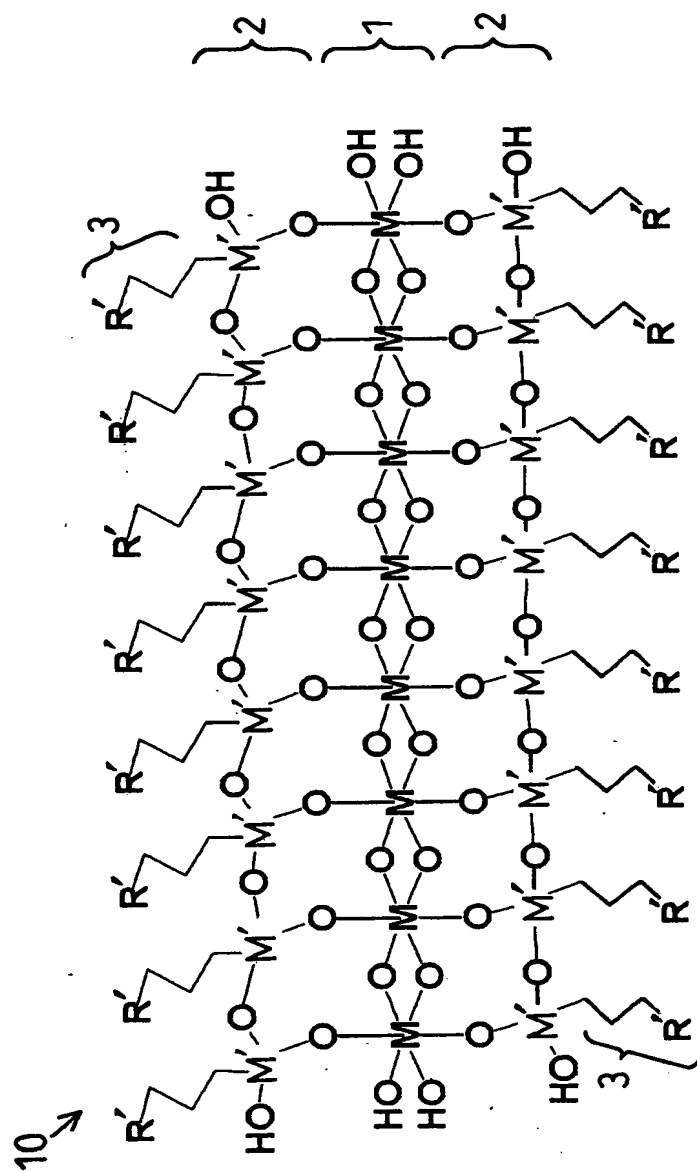
6 …層状有機無機複合体がもつ官能基 R' の反応による有機部の架橋

7 …チタンアルコキシドから形成される無機部の架橋

1 0 …層状有機無機複合体

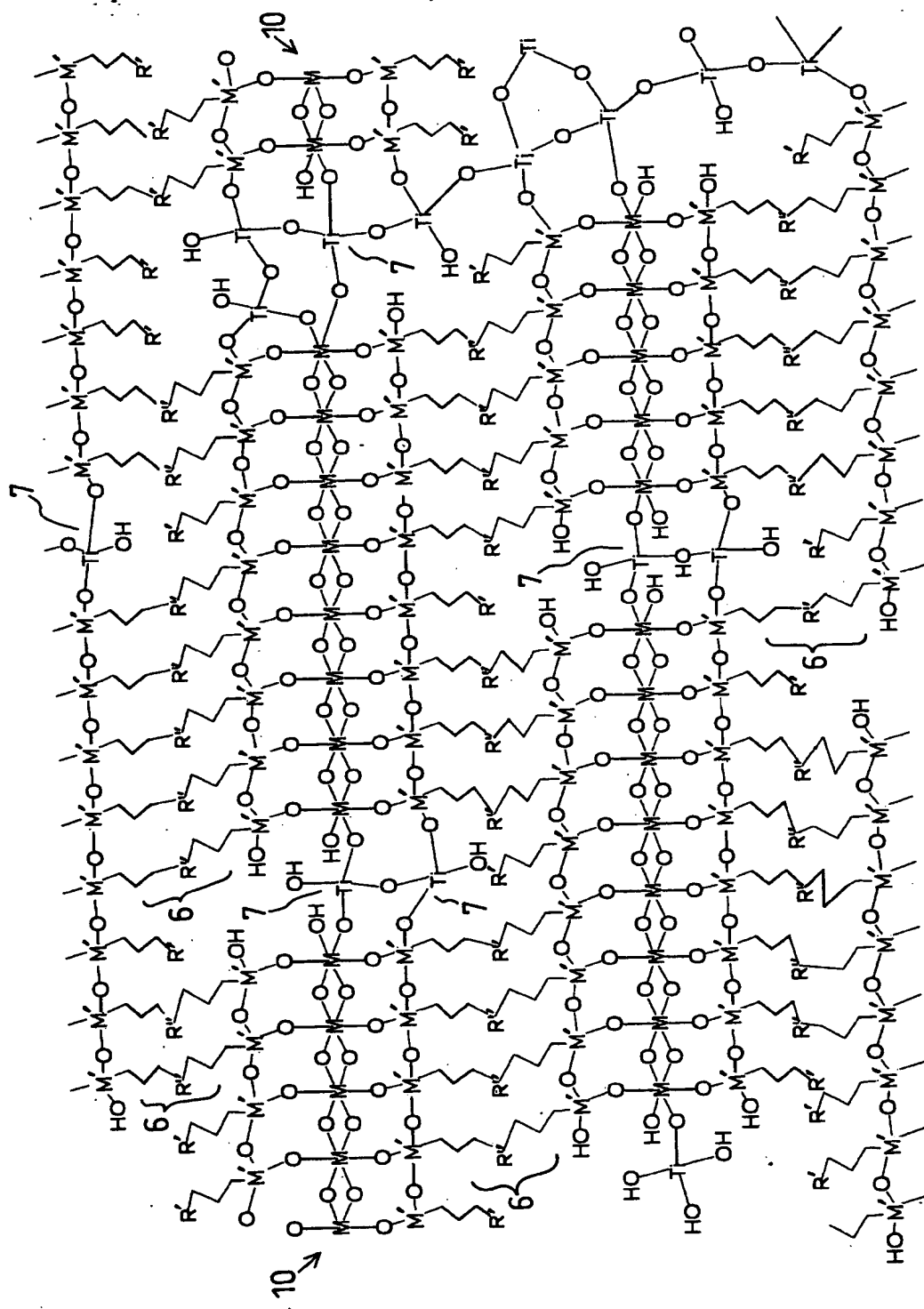
【書類名】 図面

【図 1】





【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 貯蔵安定性が高い塗料組成物、その塗料組成物を用いた密着性に優れた耐摩耗性被覆膜およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 耐摩耗性被覆膜は、4面体構造層と8面体構造層との積層体からなり、4面体構造の中心原子M'の少なくとも一部の原子と重合可能な官能基を含むまたは含まない有機基Rとが共有結合する層状有機無機複合体10と、チタンアルコキシドとの混合物よりなる塗料組成物で、硬化後は、層状有機無機複合体の重合可能な官能基と、それと隣接する他の層状有機無機複合体の重合可能な官能基との重合による有機による架橋6と、層状有機無機複合体の4面体構造および／または8面体構造の端部の水酸基と反応し結合したチタンアルコキシドと、それと隣接する他の層状有機無機複合体の4面体構造および／または8面体構造の端部の水酸基と反応し結合したチタンアルコキシドとの反応による無機による架橋7を有する。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 6 0 9 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1  
氏 名 株式会社豊田中央研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 2 1 8 ]

1. 変更年月日	2 0 0 1 年 8 月 1 日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地
氏 名	株式会社豊田自動織機